

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C07C 67/29, 69/52, 69/24 C07C 69/30		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 90/13533 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. November 1990 (15.11.90)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/00630		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), NO, SE (europäisches Patent), US.	
(22) Internationales Anmeldedatum: 19. April 1990 (19.04.90)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(30) Prioritätsdaten: P 39 14 131.4 28. April 1989 (28.04.89) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>) : BEHLER, Ansgar [DE/DE]; Siegfriedstraße 80, D-4250 Bottrop (DE). RATHS, Hans-Christian [DE/DE]; Hügelstraße 82, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). FRIEDRICH, Klaus [DE/DE]; Mönckstraße 13, D-4000 Düsseldorf 13 (DE). HERRMANN, Klaus [DE/DE]; Köpenicher Straße 33, D-4019 Monheim (DE).			
(54) Titel: THE USE OF CALCINED HYDROTALCITES AS CATALYSTS FOR ETHOXYLATING OR PROPOXYLATING FATTY ACID ESTERS			
(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON CALCIINIERTEN HYDROTALCITEN ALS KATALYSATOREN FÜR DIE ETHOXYLIERUNG BZW. PROPOXYLIERUNG VON FETTSÄUREESTERN			
(57) Abstract			
As catalysts for the ethoxylation or propoxylation of fatty acids having 8 to 22 carbon atoms with monoalkanoles with 1 to 22 carbon atoms or polyoles with 2 to 6 hydroxyl groups and 2 to 15 carbon atoms, calcined hydrotalcites provide the desired products with high outputs and a narrow bandwidth of the homolog distribution of the ethoxylation or propoxylation products.			
(57) Zusammenfassung			
Calcinierte Hydrotalcite ergeben als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von 8 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Fettsäuren mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen aufweisenden Monoalkanolen oder mit 2 bis 6 Hydroxylgruppen und 2 bis 15 Kohlenstoffatomen aufweisenden Polyolen die gewünschten Produkte mit hohen Ausbeuten und mit einer engen Bandbreite der Homogenverteilung der Ethoxylierungs- bzw. Propoxylierungsprodukte.			

BENENNUNGEN VON "DE"

Bis auf weiteres hat jede Benennung von "DE" in einer internationalen Anmeldung, deren internationaler Anmeldetag vor dem 3. Oktober 1990 liegt, Wirkung im Gebiet der Bundesrepublik Deutschland mit Ausnahme des Gebietes der früheren DDR.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

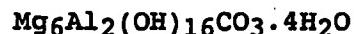
AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Bahamas	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Fasso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GR	Grünenland	NO	Norwegen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IT	Italien	SD	Sudan
CA	Kanada	JP	Japan	SE	Schweden
CP	Zentralafrikanische Republik	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MC	Monaco		

- 1 -

Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern.

Die Erfindung betrifft die Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.

Hydrotalcit ist ein natürliches Mineral mit der Idealformel



dessen Struktur von derjenigen des Brucits ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) abgeleitet ist. Brucit kristallisiert in einer Schichtstruktur mit den Metallionen in Oktaederlücken zwischen zwei Schichten aus dichtgepackten Hydroxylionen, wobei nur jede zweite Schicht der Oktaederlücken besetzt ist. Im Hydrotalcit sind einige Magnesiumionen durch Aluminiumionen ersetzt, wodurch das Schichtpaket eine positive Ladung erhält. Diese wird durch die Anionen ausgeglichen, die sich zusammen mit zeolithischen Kristallwasser in den Zwischenschichten befinden. Der Schichtaufbau wird in dem Röntgenpulverdiagramm deutlich (ASTM-Karte Nr.14-191), das zur Charakterisierung herangezogen werden kann.

- 2 -

Es sind auch synthetische Hydrotalcite bekannt, die z.B. in den DE-C 1 592 126, DE-A 3 346 943, DE-A 3 306 822 und EP-A 0 207 811 beschrieben sind.

In natürlichen und synthetischen Produkten kann das $Mg^{2+}:Al^{3+}$ -Verhältnis zwischen etwa 1 und 5 variieren. Auch das Verhältnis von $OH^-:CO_3^{2-}$ kann schwanken. Natürliche und synthetische Hydrotalcite können durch die allgemeine Formel I



näherungsweise beschrieben werden, wobei die Bedingungen $1 < x < 5$, $y > z$, $(y + 2z) = 2x + 3$ und $0 < n < 10$ gelten. Unterschiede in der Zusammensetzung der Hydrotalcite, insbesondere bezüglich des Wassergehaltes, führen zu Linienverschiebungen im Röntgenbeugungsdiagramm.

Natürliche oder synthetische Hydrotalcite geben beim Erhitzen bzw. Calcinieren kontinuierlich Wasser ab. Die Entwässerung ist bei 200°C vollständig, wobei durch Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte, daß die Struktur des Hydrotalcits noch erhalten geblieben ist. Die weitere Temperaturerhöhung führt unter Abspaltung von Hydroxylgruppen (als Wasser) und von Kohlendioxid zum Abbau der Struktur. Natürliche und nach verschiedenen Verfahren, z.B. gemäß den obigen Veröffentlichungen, hergestellte synthetische Hydrotalcite zeigen bei der Calcinerung ein generell ähnliches Verhalten.

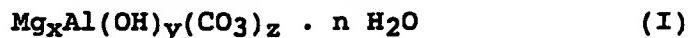
Calcinierte Hydrotalcite sind bereits für verschiedene Zwecke eingesetzt worden, z.B. als Absorptionsmittel sowie bei Umsetzungen von Alkylenoxiden mit Alkylacetaten zur Herstellung von Mono-, Di- und Triethylenglykol-ethylether-acetaten, vgl. JP-A 56/36 431, referiert in C.A.95(11)97 099m (1981).

- 3 -

Für Polyalkoxylate ist eine enge Bandbreite des Polyalkoxylierungsgrades von besonderer Bedeutung, vgl. JAOCS, Vol. 63, 691 - 695 (1986), und HAPPI, 52 - 54 (1986).

Es wurde nun gefunden, daß man unter erfindungsgemäßer Verwendung calcinierter Hydrotalcite als Katalysatoren Fettsäureester der eingangs genannten Art bei kurzen Reaktionszeiten mit hohen Ausbeuten polyalkoxylieren kann und die Reaktionsprodukte mit einer engeren Bandbreite bzw. Homologenverteilung als bei der Verwendung des üblicherweise als Katalysator eingesetzten Natriummethylats erhalten werden können.

Für die Zwecke der Erfindung eignen sich sämtliche der durch Calcinierung aus den eingangs genannten natürlichen und/oder synthetischen Hydrotalciten erhältlichen Katalysatoren; bevorzugt sind Hydrotalcite, die vor der Calcinierung die allgemeine Formel I



mit den oben angegebenen Bedingungen für x, y, z und n aufweisen; besonders bevorzugt sind Werte für x von 1,8 bis 3.

Die erfindungsgemäß eingesetzten calcinierten Hydrotalcite weisen den Vorteil auf, daß sie in das Reaktionsgemisch der Alkoxylierung leicht eingearbeitet werden und wegen ihrer Unlöslichkeit in dem Reaktionsgemisch durch einfache Maßnahmen wieder abgetrennt werden können. Sie können jedoch auch in den Reaktionsgemisch verbleiben, wenn ihre Anwesenheit bei der Weiterverwendung der Reaktionsprodukte nicht stört.

Beispiele für erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten alkoxylierbare Fettsäureester der eingangs genannten Art sind im folgenden aufgeführt, wobei

- 4 -

zunächst die Fettsäurekomponente der Fettsäureester und anschließend die Alkoholkomponente derselben getrennt aufgezählt werden.

Fettsäuren:

Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen natürlicher oder synthetischer Herkunft, insbesondere geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Fettsäuren einschließlich technischer Gemische derselben, wie sie durch Fettspaltung aus tierischen und/oder pflanzlichen Fetten und Ölen zugänglich sind, z.B. aus Kokosöl, Palmkernöl, Palmöl, Soyaöl, Sonnenblumenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Fischöl, Rindertalg und Schweineschmalz; spezielle Beispiele sind Capryl-, Caprin-, Laurin-, Laurolein-, Myristin-, Myristolein-, Palmitin-, Palmitolein-, Öl-, Elaidin-, Arachin-, Gadolein-, Behen-, Brassidin- und Erucasäure; weiterhin methylverzweigte, gesättigte und ungesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen, die bei der Dimerisierung von den entsprechenden ungesättigten Fettsäuren als Nebenprodukte entstehen.

Hydroxyfettsäuren:

Natürliche oder synthetische Hydroxyfettsäuren, insbesondere mit 16 bis 22 Kohlenstoffatomen, z.B. Ricinolsäure oder 12-Hydroxystearinsäure.

Alkanole:

Gesättigte oder ungesättigte Monoalkanole, insbesondere Hydrierungsprodukte der oben genannten geradkettigen, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren bzw. Derivate derselben wie Methylester oder Glyceride; aliphatische oder cyclische Alkanole mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol, Hexanol und

- 5 -

Cyclohexanol; einschließlich der von den vorgenannten Monoalkanolen abgeleiteten Guerbet-Alkohole.

Polyole:

Ethyenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, Neopentylglykol, Glycerin, Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Trimethylolpropan, Di-trimethylolpropan, Pentaerythrit, Di-Pentaerythrit, und Zuckeralkohole, insbesondere Sorbitan.

Wie bereits eingangs ausgeführt wurde, können im Falle von Estern der oben genannten Fettsäuren mit den vorgenannten Polyolen diese auch als Partialester bzw. Partialester-enthaltende technische Estergemische, insbesondere in Form von Glyceriden, vorliegen.

Die Struktur der erfindungsgemäß erhaltenen ethoxylierten bzw. propoxylierten Fettsäureester ist nicht immer eindeutig feststellbar. Monoalkanoatester und Polyolvollester von Fettsäuren reagieren - mit hoher Wahrscheinlichkeit unter Einschub von Ethylenoxy- und/oder Propylenoxy-Einheiten in die Esterbindung - zu praktisch hydroxylgruppenfreien Endprodukten. Die Struktur der hydroxylgruppenhaltigen Produkte, die bei der Reaktion von Polyolpartialestern von Fettsäuren oder Monoalkanoestern von Hydroxyfettsäuren mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid entstehen, ist nicht bekannt; hier sind auch Reaktionen an den freien OH-Gruppen denkbar, und zwar insbesondere bei freien, primären OH-Gruppen.

Die erfindungsgemäß unter Verwendung von calcinierten Hydrotalciten herzustellenden Derivate sind handelsübliche Produkte, so daß sich einen nähere Erläuterung erübrigt. Typische Vertreter dieser Derivate sind beispielsweise Anlagerungsprodukte von 41 mol Ethylenoxid an 1 mol Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 25 mol Ethylenoxid an 1 mol gehärtetes Ricinusöl, Anlagerungsprodukte von 7 Gew.-Teilen

- 6 -

Ethylenoxid an 10 Gew.-Teile eines Palmitinsäure-/Stearinsäuremono-/diglyceridgemisches mit einem Anteil von 40 bis 45 Gew.-% Monoglycerid und Anlagerungsprodukte von 20 mol Ethylenoxid an 1 mol Sorbitanmonostearat.

Gemäß einer weiteren vorteilhaften Ausführungform der Erfindung setzt man die calcinierten Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung, den Reaktionsgemischen zu.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden calcinierten Hydrotalcite können aus den natürlichen oder synthetischen Hydrotalciten durch mehrstündigiges Erhitzen auf Temperaturen von über 100°C erhalten werden; besonders bevorzugt sind Calcinierungstemperaturen von 400 bis 600°C.

- 7 -

Die Erfindung wird im folgenden anhand bevorzugter Ausführungsbeispiele und eines Vergleichsbeispiels näher erläutert.

Beispiel 1.

Ricinusöl + 1,4 mol Ethylenoxid.

Ein handelüblicher synthetischer Hydrotalcit wurde 4 h bei 500°C calciniert.

Zur Umsetzung eines handelsüblichen Ricinusöls mit Ethylenoxid (Molverhältnis 1 : 1,4) wurde das Ricinusöl in einem Druckreaktor vorgelegt und mit 0,5 Gew.-%, bezogen auf erwartetes Endprodukt, des zuvor erhaltenen calcinierten Hydrotalcits versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und 30 min lang bei einer Temperatur von 100°C evakuiert. Anschließend wurde die Temperatur auf 165 - 175°C gesteigert und die gewünschte Menge Ethylenoxid bei einem Druck von 3 bis 5 bar aufgedrückt. Nach Beendigung der Reaktion ließ man 30 min. nachreagieren (Gesamtzeit der Reaktion: 3 h). Nach dem Abfiltrieren von suspendiertem Katalysator erhielt man das gewünschte Reaktionsgemisch mit einer Verseifungszahl von 155 (theor.: 138).

Beispiel 2.

Methyllaurat + 2 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Laurinsäuremethylester und 2 mol Ethylenoxid bei einer Reaktionszeit von 0,75 h das gewünschte Produkt mit einer Verseifungszahl von 185 (theor.: 185,7).

- 8 -

Beispiel 3.

Rüböl + 3 mol Ethylenoxid.

Unter den in Beispiel 1 angegebenen Bedingungen erhielt man aus einem handelsüblichen Rüböl das oben genannte Ethoxylierungsprodukt mit einer Verseifungszahl von 150 (theor.: 130). Die Gesamtreaktionszeit betrug 2,5 h.

Vergleichsbeispiel.

Das Beispiel 2 wurde wiederholt, wobei anstelle des dort eingesetzten calcinierten Hydrotalcits Natriummethylat als Katalysator verwendet wurde. Die Zusammensetzung des erhaltenen Ethoxylierungsproduktes wurde gaschromatographisch (in Flächenprozent) ermittelt, und mit derjenigen des Produktes des Beispiels 2 verglichen; die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt. Die Bezeichnung "EO-Grad" bedeutet die Anzahl der an Methyllaurat angelagerten Ethylenoxidmoleküle, wobei ein Ethoxylierungsgrad von 0 nicht umgesetztes Ausgangsprodukt bedeutet.

Die Tabelle zeigt, daß in dem Produkt des Vergleichsbeispiels die Menge des nicht umgesetzten Ausgangsproduktes um den Faktor 2 höher und die Menge des gewünschten Endproduktes mehr als 3 mal niedriger als in dem Produkt des Beispiels 2 ist.

- 9 -

Tabelle**Homologenverteilung bei der
Ethoxylierung von Methylaurat**

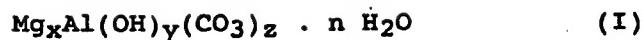
EO-Grad	Beispiel 2	Vergleichsbeispiel (Flächenprozent)
0	31,3	60,0
1	12,1	11,2
2	14,1	4,2
3	12,2	3,3
4	9,6	3,0
5	5,8	4,2
6	4,3	2,8
7	3,2	2,6
8	2,4	2,3
9	1,8	2,0
10	1,4	1,7
11	0,9	1,2
12	0,6	0,9

- 10 -

Patentansprüche

1. Verwendung von calcinierten Hydrotalciten als Katalysatoren für die Ethoxylierung bzw. Propoxylierung von Fettsäureestern, welche aus der von Estern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Monoalkanolen mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen sowie von Partialestern und Vollestern von gegebenenfalls hydroxy-substituierten Fettsäuren mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen mit Polyolen mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen und 2 bis 6 Hydroxylgruppen gebildeten Gruppe ausgewählt sind.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man gesättigte oder ungesättigte Fettsäure-C₁-C₄-alkylester ethoxyliert bzw. propoxiliert.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Glyceride von gegebenenfalls monohydroxy-substituierten, gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren ethoxyliert bzw. propoxiliert.
4. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite vor dem Calcinieren eine Zusammensetzung der Formel I

- 11 -



aufweisen, in der die Bedingungen $1 < x < 5$, $y > z$,
 $(y + 2z) = 2x + 3$ und $0 < n < 10$ gelten.

5. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, daß für die Hydrotalcite der
allgemeinen Formel I



x eine Zahl von 1,8 bis 3 ist und y, z sowie n wie oben
definiert sind.

6. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrotalcite bei Tempe-
raturen zwischen 400 und 600°C calciniert wurden.
7. Verwendung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet daß man die calcinierten
Hydrotalcite in einer Menge von 0,1 bis 2 Gew.-%, bezogen
auf das Endprodukt der Ethoxylierung bzw. Propoxylierung,
einsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No. PCT/EP 90/00630

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (If several classification symbols apply, indicate all) *

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

IPC⁵ : C 07 C 67/29, C 07 C 69/52, C 07 C 69/24, C 07 C 69/30

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched †

Classification System	Classification Symbols
IPC⁵	C 07 C 69/00, C 07 C 67/00
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched *	

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT *

Category *	Citation of Document, ¹¹ with indication, where appropriate, of the relevant passages ¹²	Relevant to Claim No. ¹³
P	EP, A, 0339426 (HENKEL) 2 November 1989 see claims 1-6 ---	1,4-7
Y	Chemical Abstracts, vol. 95, No. 11, 14 September 1981, (Columbus, Ohio, US), see page 590, abstract 97099m, & JP, A, 8136431 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 9 April 1981 cited in the application ---	1,6,7
Y	FR, A, 2251542 (NISSO PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 13 June 1975 see page 1, lines 1-8; page 3, line 10- page 4, line 26	1-3

* Special categories of cited documents: ¹⁰

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
18 June 1990 (18.06.90)	9 July 1990 (09.07.90)
International Searching Authority European Patent Office	Signature of Authorized Officer

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.

EP 9000630
SA 36057

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 29/06/90
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A-	3843713	02-11-89
		AU-A-	3334989	26-10-89
FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A, B, C	51054513 50077311 50077312 616399 2454616 1480945 7415070 419642 7414313 4115415 7549174 822353 4022808	13-05-76 24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77

EPO FORM P075
For more details about this annex : see Official Journal of the European Patent Office, No. 12/82

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/00630

I. KLASSEKIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationsymbolen sind alle anzugeben) ⁶ Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
Int.CI ⁵ C 07 C 67/29, C 07 C 69/52, C 07 C 69/24, C 07 C 69/30		
II. RECHERCHIERTE SACHGEBiete		
Recherchierter Mindestprüfstoff ⁷		
Klassifikationssystem :	Klassifikationsymbole	
Int.CI. ⁵	C 07 C 69/00, C 07 C 67/00	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen ⁸		
III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN⁹		
Art*	Kennzeichnung der Veröffentlichung ¹¹ , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile ¹²	Betr. Anspruch Nr. ¹³
P	EP, A, 0339426 (HENKEL) 2. November 1989 siehe Ansprüche 1-6 --	1,4-7
Y	Chemical Abstracts, Band 95, Nr. 11, 14. September 1981, (Columbus, Ohio, US), siehe Seite 590, Zusammenfassung 97099m, & JP, A, 8136431 (MITSUI TOATSU CHEMICALS, INC.) 9. April 1981 in der Anmeldung erwähnt --	1,6,7
Y	FR, A, 2251542 (NISSO PETROCHEMICAL INDUSTRIES) 13. Juni 1975 siehe Seite 1, Zeilen 1-8; Seite 3, Zeile 10 - Seite 4, Zeile 26 -----	1-3
<p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen¹⁰: "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam einzusehen ist "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wurde ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem Internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p>		
IV. BESCHEINIGUNG		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts	
18. Juni 1990	09.07.90	
Internationale Recherchenbehörde	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten	
Europäisches Patentamt	M. Peis	
		M. PEIS

**ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.**

**EP 9000630
SA 36057**

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 29/06/90.
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A- 0339426	02-11-89	DE-A- 3843713 AU-A- 3334989	02-11-89 26-10-89
FR-A- 2251542	13-06-75	JP-A, B, C 51054513 JP-A- 50077311 JP-A- 50077312 CH-A- 616399 DE-A, B, C 2454616 GB-A- 1480945 NL-A- 7415070 SE-B- 419642 SE-A- 7414313 US-A- 4115415 AU-A- 7549174 BE-A- 822353 US-A- 4022808	13-05-76 24-06-75 24-06-75 31-03-80 31-07-75 27-07-77 21-05-75 17-08-81 20-05-75 19-09-78 20-05-76 14-03-75 10-05-77